Herstellung des Brom- bezw. Jodxylols aus para-Xylidin, sowie des Aethylxylols und seiner Derivate.

Von Dipl.-Ingenieur
Eugen Saigger.

Herstellung des Brom- bezw. Jodxylols aus para-Xylidin, sowie des Aethylxylols und seiner Derivate.

Von der kgl. Technischen Hochschule in **München** zur Erlangung der Würde eines **Doktors der technischen Wissenschaften** (Doktor-Ingenieurs) genehmigte DISSERTATION.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Eugen Saigger

aus Rottweil a. N. (Württemberg).

Referent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Correferent: Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 1911.

MEINEM LIEBEN BRUDER

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der kgl. Technischen Hochschule in München begonnen und daselbst zu Ende geführt.

An dieser Stelle möchte ich nicht verfehlen, Herrn Professor Dr. G. Schultz für das stets bekundete Interesse und die wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	9
Experimenteller Teil	14
Reinigen des p-Xylidins	14
Herstellung eines Amidoazofarbstoffes	15
Ersatz der NH_2-Gruppe durch Brom	16
nach Gattermann	16
„ Sandmeyer	19
„ Heller	21
Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod	25
Herstellung des Bixylyls	26
Herstellung des Aethylxylols nach der Fittigschen Synthese	28
aus Jodxylol	28
„ Bromxylol	28
Derivate des Aethylxylols	30
Anhang	44
Weiterverarbeitung des bei der Sandmeyerschen und bei der Gattermannschen Methode als Nebenprodukt entstandenen Xylenols	
Zusammenfassung	48

Einleitung.

Im Jahre 1864 stellte Beilstein[1]) Bromxylol her durch tropfenweises Zufließenlassen von Brom zu einer Mischung von Xylol und Wasser und erhielt ein bei 212° sich zersetzendes, zu Thränen reizendes Oel.

In demselben Jahre erhielten A. Riche und P. Bèrard[2]) ebenfalls durch Einwirkung von Brom auf Xylol sich bei der Destillation zersetzende Produkte.

Fittig, Ahrens und Mattheides[3]) berichten 1868 von einem bei 203—204° siedenden Monobrom-p-xylol.

Fittig und Jannasch[4]) stellten durch Zusatz von etwas weniger als der berechneten Menge Brom zu „Methyltoluol" „Monobrommethyltoluol" her und erhielten so eine aromatisch riechende bei 204—206° siedende Flüssigkeit.

Im Jahre 1873 stellte Jannasch[5]) Bromxylol her durch Zuträufeln von zwei Mol. Brom zu 1 Mol. p-Xylol; es war dies eine die Augen reizende, bei 199,5—200,5° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte zu schönen, weißen Blättern erstarrte und bei + 10° schmolz.

[1]) Ann. 133, 46
[2]) „ 133, 51
[3]) „ 147, 31
[4]) „ 151, 283
[5]) „ 171, 82

Im Jahre 1884 berichtet O. Jacobsen[1]) von einem bei 205,5° (755 mm Druck) siedenden Bromxylol, das in der Kälte nicht erstarrte.

In demselben Jahre stellte Jannasch[2]) wieder ein bei 199—201° siedendes Monobromxylol her, das in der Kälte erstarrte. Demgegenüber erwiderte Jacobsen[3]) im Jahre 1885 Folgendes:

„Das Monobromparaxylol ist von Jannasch[4]) als eine bei 199,5—200,5° siedende Flüssigkeit beschrieben worden, die in der Kälte zu einer bei + 9 bis 10° schmelzenden Kristallmasse erstarrt.

Ich bin zweimal in die Lage gekommen, mir größere Mengen dieses Körpers im Zustande höchster Reinheit verschaffen zu müssen.[5]) Beide male entsprach mein Monobromparaxylol insofern nicht der von Jannasch gegebenen Beschreibung, als es mir nicht gelang, dasselbe durch Abkühlen auf — 15° zum Erstarren zu bringen. Mein Monobromxylol war völlig frei von unverändertem Paraxylol, von Dibromparaxylol und von in den Seitenketten bromierten Derivaten; warme aus Na bereitete Natronlauge entzog ihm keine Spur von Brom.

Es siedete unter 755 mm Druck bei 205,5° (an einem ganz eintauchenden Thermometer, an welchem Naphtalin bei 217,5° siedete); bei der langsamen Destillation stieg der Siedepunkt von Anfang bis zu Ende noch nicht um einen halben Grad.

Da dieses Monombromparaxylol bei — 10° bis — 15° nicht fest wurde, führte ich dasselbe in seine kristallisirbare Sulfosäure, in deren Baryum- und

---

[1]) Ber. XVII 2379
[2]) „ XVII 2709
[3]) „ XVIII 356
[4]) Ann. Chem. Pharm. 171, 82, vgl. Ber. XVII, 2709
[5]) Ber. XIV 2110 und Ber. XVII 2372

Natriumsalz und endlich in ihr Sulfamid über. Das aus dem Natriumsalz, wie aus dem Sulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure wieder abgesprengte Bromxylol stimmte im Siedepunkt aufs schärfste mit dem ursprünglichen überein und wurde in der Kälte ebensowenig fest wie jenes. Die Präparate verweilten wochenlang in einer fast immer unter 0° bleibenden Temperatur, sie wurden stundenlang auf —10 bis —15° abgekühlt, ohne zu erstarren.

Nach der Entgegnung von Jannasch habe ich nochmals 100 Gramm Paraxylol bromiert und wieder genau dasselbe Resultat erzielt.

Trotzdem ist die Angabe von Jannasch, daß das Monobromparaxylol in der Kälte fest wird und bei etwa 9° schmiltzt, durchaus richtig und sein Protest berechtigt.

Als ich nämlich mein Monobromparaxylol während der strengen Januarkälte im Freien stehen ließ, erstarrte der Hauptvorrat in einer Nacht, deren Temperaturminimum — 12° betrug, zu einer durchaus festen, harten Masse. Die aus dem Natriumsalz und dem Sulfamid erhaltenen Präparate, die in Glasröhren eingeschmolzen waren, blieben auch jetzt, selbst beim Schütteln, flüssig, erstarrten aber sofort ebenso vollständig, als ein Kristallkörnchen hineingeworfen wurde. Der Schmelzpunkt lag bei allen drei Anteilen zwischen 8,8 und 9°; während des Auftauens blieb ein hineingehaltenes Normalthermometer konstant bei 8,9°. Durch teilweises Auftauen und Abfließenlassen konnte der Schmelzpunkt des Restes nicht über 8,9—9° hinaus erhöht werden.

Dieser Schmelzpunkt stimmt also mit dem von Jannasch angegebenen hinreichend genau überein. Zweifellos würden unsere Präparate unter gleichen

Bedingungen an einem und demselben Thermometer auch denselben Siedepunkt zeigen."

Jodxylol stellten Nölting, Witt und Forel[1]) im Jahre 1885 folgendermaßen her: Durch Diazotierung der Base in alkohol. Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure und Fällen mit Aether entstand das Diazoxylolsulfat, das durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Jodxylol übergeführt wurde.

Im Jahre 1900 wurde Jodxylol von Edinger und Goldberg[2]) direkt aus Xylol, Jodschwefel und Salpetersäure hergestellt, als Siedepunkt des Jodxylols wird 217° angegeben.

In demselben Jahre stellten Klages und Liecke[3]) Jodxylol aus Paraxylidin her, indem sie dieses in salzsaurer Lösung diazotierten, die Diazolösung mit Jodkalium versetzten, das sich abscheidende Rohöl mit Bisulfit entfärbten und dann mit Wasserdampf übertrieben. Eine nähere Angabe über angewendete Mengenverhältnisse oder Ausbeute findet sich nicht; als Siedepunkt fanden sie 229°.

Ausführlicher, aber auch ohne Angabe der Ausbeute berichtet Fritz Ullmann[4]) über die Herstellung des Jodxylols, der dieses zur Gewinnung des Bixylyls benötigte (s. unten). Er löste 20 Gramm Paraxylidin in 170 gr. 10%iger Schwefelsäure, diazotierte bei 0° mit einer wässerigen Lösung von 12 gr. Natriumnitrit und zersetzte die Diazoniumlösung mit einer Lösung von 42 gr. Jodkali. Das gebildete Jodxylol trieb er mit Wasserdampf über und behandelte es mit Natronlauge. Er bezeichnet es als eine farblose Flüssigkeit,

---

[1]) Ber. XVIII 2666
[2]) Ber. XXXIII 2881
[3]) I. pr. (2) 61, 325
[4]) Ann. 332, 46

die bei 230° unter 722 mm Druck scharf siedet und deren spezifisches Gewicht 1,5988 bei 17° ist.

E. Fittig und Glinzer berichten 1864 von einer Oxydation des Aethylxylols.[1])

H. E. Armstrong und A. K. Miller[2]) erhielten 1883 bei der Einwirkung von Chlorzink auf Kampfer „Dimethyläthylbenzen", das bei 189° siedete.

Aethylxylol, aus Bromxylol und Bromaethyl durch Umsetzung mit Natrium wurde im Jahre 1866 von Th. Ernst und Rud. Fittig[3]) hergestellt; es wird als farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 183—184° und spez. Gew. von 0,8783 bei 20° angegeben.

O. Jacobsen[4]) gibt als Siedepunkt des Aethylxylols 185° an, ein Erstarren trat bei — 15 bis 20° nicht ein.

Denselben Siedepunkt gibt Stahl an.[5])

August Klages und Rudolf Keil[6]) machen hierüber folgende Angaben: „Aethylparaxylol siedet unter 10 mm Druck bei 64°, unter 759 mm bei 185,5° (i. D.) $d\,\frac{17}{4} = 0{,}8824$

$$n_D = 1{,}5026.$$

Der Kohlenwasserstoff findet sich ebenfalls unter den Einwirkungsprodukten von Chlorzink auf Kampfer.[7]) Das spez. Gewicht dieses Kohlenwasserstoffs wird als nicht bekannt, der Siedepunkt zu 186° angegeben.

[1]) Chem. C. 1866, 1050
[2]) Ber. XVI 2258
[3]) Ann. 139, 192
[4]) Ber. XIX 2516
[5]) „ XXIII 990 u. Dissert. Rostock 1889
[6]) „ XXXVI 1640
[7]) „ XXIII 2348

Experimenteller Teil.

Reinigen des p-Xylidins.

Das von der Fabrik als salzsaure Salz erhaltene Xylidin wurde mit konzentrierter Natronlauge im Ueberschuß versetzt und die freie Base mit Wasserdampf übergetrieben. Das im Destillat oben schwimmende Oel wurde im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, letztere mit Aether ausgeschüttelt und das nach Verdampfen des Aethers daraus gewonnene Oel mit ersterem vereinigt. Zwecks weiterer Reinigung wurde die freie Base zweimal fraktioniert und zeigte dann den konstanten Siedepunkt von 211—212° bei 716 mm Druck. Nach Nölting, Forel und Witt[1]) liegt der Siedepunkt des reinen Paraxylidins bei 215° (739 mm Druck); nach Schaumann[2]) bei 220—221°, nach Wroblewsky[3]) ebenfalls bei 220—221°; nach Ullmann[4]) bei 217° (728 mm).

Aus einem Kilogramm des rohen, salzsauren Paraxylidins wurden so ca. 530 gr. reines Paraxylidin gewonnen.

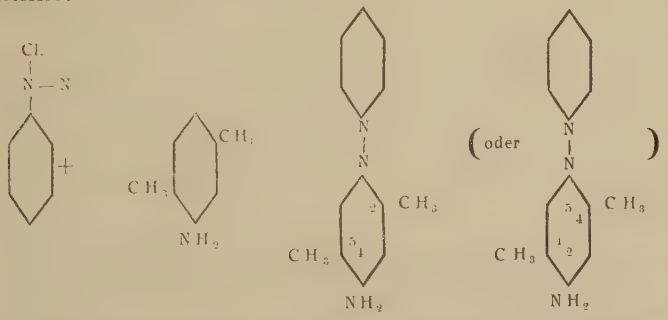
---

[1]) Ber. XVIII 2664
[2]) „ XI 1537
[3]) Ann. Chem. Ph. 207, 91-101
[4]) Ber. XXXI 1698

Da nach Fr. Ullmann[1]) die Chlorhydrate der Xylidine infolge ihrer scharfen Schmelzpunkte und des größeren Unterschiedes ihrer Siedepunkte vorzüglich zur Charakterisierung und Beurteilung der Reinheit der betreffenden Xylidine dienen können, wurde aus einigen Grammen des Paraxylidins durch Behandeln mit Salzsäure das salzsaure Salz hergestellt. Dieses zeigte nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt von 225°, der Siedepunkt lag bei 245°. Ullmann gibt (l. c.) für den Schmelzpunkt des Chlorhydrats 228° an, für den Siedepunkt 245,4° bei 728 mm Druck.

I. Herstellung eines Amidoazofarbstoffes

durch Kupplung von Paraxylidin mit diazotiertem Anilin:



Zur Herstellung dieses 4-Amido — 2,5 dimethylazobenzols oder 5 Benzol-azo-1,4,2 Xylidins wurden 5 Gramm Anilin mit 15 gr. konzentrirter Salzsäure + 30 ccm Wasser versetzt und das salzsaure Anilin durch langsames Zutropfenlassen einer Lösung von 5 gr. Natriumnitrit in 15 cbcm Wasser diazotiert. Zu dieser Diazolösung wurden molekulare Mengen, also 6,5 gr. Paraxylidin zugegeben, worauf sich sofort das tief rot gefärbte salzsaure

[1]) Ber. XXXI 1698

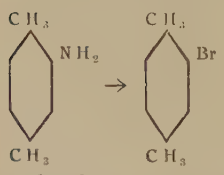
Salz des Amidoazokörpers bildete; dieses wurde mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisirt; es bildete violette Kristalle, deren Schmelzpunkt bei 170° lag. Zur Herstellung der freien Base wurde ein Teil davon mit Ammoniak versetzt und nach dem Auswaschen mit Wasser ebenfalls aus Alkohol umkristalliert. Sie bildet braune Kristalle vom Schmelzpunkt 107°. Analyse:

0,1035 gr. Substanz gaben { 0,6380 gr. Wasser und 0,2821 gr. Kohlensäure.

Berechnet für C_{14} H_{15} N_3,	gefunden
6,66 % H	6,89 % H
74,66 % C	74,33 % C.

0,1295 gr. Substanz gaben 21,7 ccm N bei 19° und 712 mm Druck entsprechend 0,0236 g N

Berechnet	gefunden
18,66 % N	18,35 % N



II. Ersatz der NH_2-gruppe durch Brom

1. nach Gattermann:

Versuche, Bromparaxylol nach der Gattermann- oder Sandmeyerschen Methode herzustellen, waren bisher nicht gemacht worden, vielmehr war dieses immer durch direktes Bromieren von Paraxylol erhalten worden.

Gattermann[1]) stellte Brombenzol aus Anilin auf folgende Weise her: Er diazotierte ein Gemisch von 31 gr. (ein Drittel Mol.) Anilin, 130 gr. ($^1/_3$ Mol.) konzentrierter Schwefelsäure und 300 gr. Wasser unter Eiskühlung mit einer wässerigen Lösung von 23 gr. ($^1/_3$ Mol.) Natriumnitrit. Hierauf fügte er eine wässerige Lösung von 120 gr. (1 Mol.) Brom-

[1]) Ber. XXIII, 1218 bezw. 1222

kalium hinzu und trug allmählig unter Umrühren 40 gr. ($^2/_3$ Mol.) Kupferpulver ein. Er erhielt eine Ausbeute von 22 gr. Brombenzol = 42% der Theorie.

Die Herstellung des ebengenannten Kupferpulvers geschieht auf folgende Weise: Aus feingepulvertem Kupfersulfat wird eine kalt gesättigte Lösung hergestellt und diese in großen flachen Porzellanschalen allmählich mit Zinkstaub versetzt. Um ein Zusammenballen des Zinkstaubes zu verhindern, streut man ihn durch ein feines Sieb unter fortwährendem Umrühren der Kupfersulfatlösung in diese ein. Das Eintragen des Zinkstaubes darf nicht bis zur völligen Entfärbung der Kupfersulfatlösung fortgesetzt werden, vielmehr muß diese noch einen blauen Schimmer zeigen. Bei der stattfindenden Reaktion tritt eine Wärmeentwicklung bis 80° auf. Das erhaltene Kupfer setzt sich in großen braunen Flocken am Boden ab, die Flüssigkeit wird abgegossen und das Kupfer öfters mit Wasser ausgewaschen. Um Spuren von Zink zu entfernen, übergießt man nun das Kupfer mit ziemlich verdünnter Salzsäure, wobei heftiges Aufbrausen stattfindet. Man läßt die Salzsäure unter öfterem Umrühren mehrere Stunden einwirken, erneuert sie dann und wiederholt dies solange, bis nach längerem Stehen kein Aufbrausen mehr stattfindet. Das Kupfer wird dann auf der Nutsche solange mit Wasser ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral ist und hierauf als feuchte Paste in gut verschließbare Gefäße gebracht.

Manchmal kommt es vor, daß sich in einer der Schalen das Kupfer schwarz und in ganz fein verteilter Form abscheidet, dieses setzt sich sehr langsam zu Boden und kann daher nur schwer

durch Decantieren gereinigt werden. Auch zeigt es auf Zusatz von Salzsäure nicht die geringste Wasserstoffentwicklung und wird daher am besten nicht verwendet.

Für die folgenden Versuche wurde aus 3 kg. Kupfersulfat Kupferpulver hergestellt.

Nach oben erwähnter Methode von Gattermann wurde nun versucht Bromxylol aus Xylidin herzustellen. Es wurden zu diesem Zweck 40 gr. ($^1/_3$ Mol.) Paraxylidin mit einem Gemisch von 130 gr. ($^1/_3$ Mol.) konzentrirter Schwefelsäure + 300 gr. Wasser versetzt. Um das sich abscheidende Xylidinsulfat in möglichst fein verteilter Form zu erhalten, empfiehlt es sich, hiebei stark zu rühren. Zu dem Xylidinsulfat wurde in einem Stutzen unter fortwährdem starken Rühren mit einer Turbine und Innenkühlung mit Eisstücken eine wässerige Lösung von 23 gr. ($^1/_3$ Mol.) Natriumnitrit im Laufe einer Minute zufließen gelassen. Kurz bevor die Lösung ganz diazotiert war, trat immer eine starke Trübung ein. Zur vollständigen Umsetzung des Xylidinsulfats wurde die Lösung noch einige Zeit stehen gelassen, hierauf mit einer wässerigen Lösung von 120 gr. (1 Mol.) Bromkalium und dann allmählich mit 40 gr. ($^2/_3$ Mol.) Kupferpulver versetzt. Beim Zusatz des Kupferpulvers trat sofort starke Stickstoffentwicklung ein und ein phenolartiger Geruch machte sich bemerkbar. Nach längerem Stehen setzte sich das Kupfer am Boden ab, ein Beweis, daß die Reaktion vollendet war. Das entstandene Bromxylol wurde nun mit Wasserdampf übergetrieben. Hiebei ist einige Vorsicht nötig, da das zugleich in ziemlich großer Menge als Nebenprodukt entstandene und auch mit Wasserdampf

leicht flüchtige Xylenol[1]) sich im Kühlrohr festsetzt und dieses verstopft. Um es von dem Xylenol (daher der obenerwähnte phenolartige Geruch) zu trennen, wurde es mit Natronlauge versetzt und nochmals mit Wasserdampf übergetrieben. Das sich am Boden ansammelnde Oel wurde im Scheidetrichter von der wässerigen Flüßigkeit getrennt, letztere mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verdampfen des Aethers daraus gewonnene Oel mit der Hauptmenge vereinigt. Zu weiterer Reinigung wurde das Bromxylol fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 197—203° über und wurde getrennt aufgefangen. Diese Fraktion erstarrte in der Kältemischung nicht.

Die Ausbeute bei dieser Methode schwankte zwischen 14 und 17 % der Theorie.

2) Ersatz der NH_2-Gruppe durch Brom nach Sandmeyer:

Da die Ausbeute an Bromxylol nach der Gattermann'schen Methode ziemlich gering war, wurde auch versucht, Bromxylol nach der Methode von Sandmeyer herzustellen.

Zur Herstellung von Brombenzol aus Anilin kochte Sandmeyer[2]) ein Gemisch von 12,5 gr. ($^1/_2$ Mol.) Kupfersulfat, 36 gr. (3 Mol.) Bromkalium, 80 gr. Wasser, 11 gr. (1 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,8) und 20 gr. Kupferspähne in einem Kölbchen mit Steigrohr bis annähernd zur Entfärbung. Hierauf fügte er 9,3 gr. (1 Mol.) Anilin zu und erhitzte wieder bis zum Kochen, ließ

[1]) Die weitere Verarbeitung des Xylenols s. Anhang.
[2]) Ber. XVII 2652

sodann aus einem kleinen Scheidetrichter unter heftigem Schütteln eine Lösung von 7 gr. (1 Mol.) Natriumnitrit in 40 gr. Wasser tropfenweise in das mit Rückflußkühler versehene Kölbchen einfließen, hierauf destillirte er das Oel über und behandelte es mit Natronlauge. An Reinausbeute erhielt er 9 gr. = 57 % der Theorie.

Mit denselben Mengenverhältnissen wurde bei der Herstellung von Bromxylol gearbeitet: 12,5 gr. Kupfersulfat, 36 gr. Bromkalium, 11 gr. konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,8) + 80 gr. Wasser und 20 gr. Kupferspähne wurden in einem Kölbchen mit Steigrohr gemischt und bis annähernd zur Entfärbung gekocht, was 60 bis 80 Minuten in Anspruch nahm. Hierauf wurden 12,1 gr. Xylidin zugefügt und wieder bis fast zum Kochen erhitzt, wobei sich ein grünblau gefärbtes Salz bildete. Aus einem Scheidetrichter wurde nun unter heftigem Schütteln eine Lösung von 7 gr. Natriumnitrit in 40 gr. Wasser tropfenweise in das jetzt mit einem Rückflußkühler versehene Kölbchen fließen gelassen. Es entstanden hiebei schöne carminrote Kristalle, zugleich entwichen braune Dämpfe von Stickoxyden, ein Zeichen, daß sich die Lösung zum Teil zersetzte, worauf sich auch die schlechte Ausbeute zurückführen ließ. Hierauf wurde destillirt und das Oel wie oben mit Natronlauge behandelt und dann fraktioniert. Die Hauptmenge ging auch hier zwischen 197 und 202° über. Es starrte aber diesmal in einer Kältemischung und schmolz bei ca. 10°.

Die Ausbeute schwankte bei den nach dieser Methode angestellten Versuchen zwischen 13 und 21 % der Theorie.

Auch durch Abänderung der einzelnen Mengenverhältnisse z. B. durch Anwenden von 4 Mol. Bromkalium statt 3 Mol. und $1^1/_2$ Mol. Schwefelsäure statt 1 Mol. wurden keine besseren Resultate erzielt.

Ferner zeigte es sich, daß beim Verarbeiten von größeren Mengen zugleich die Ausbeute geringer wurde.

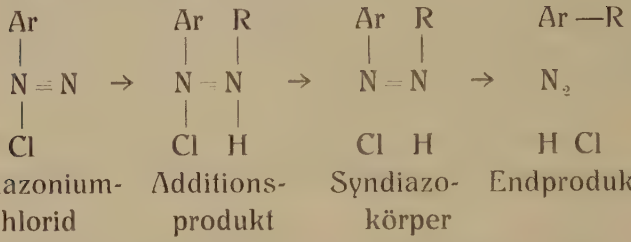
Das nach dieser Methode hergestellte Bromxylol, welches in der Kälte erstarrte, wurde mit dem nach der Gattermann'schen Methode hergestellten, das nicht erstarrte, vereinigt nochmals mit Natronlauge gewaschen und fraktioniert; das so gewonnene, jedenfalls jetzt ganz reine Bromxylol, erstarrte in einer Kältemischung nicht.

3) Eine bessere Ausbeute lieferte die von Heller[1]) abgeänderte Sandmeyer'sche Methode,

die allerdings vorzugsweise für die Einführung von Chlor ausgearbeitet ist, sich aber auch hier bewährte. Vor der Beschreibung dieser Versuche ist es jedoch nötig, etwas über den allgemeinen Verlauf der Sandmeyer'schen Reaktion anzuführen. Hantzsch & Blagden[2]) kommen auf Grund der vom ersteren ausgeführten Untersuchung über Diazoniumverbindungen zu der Ansicht, daß die Zersetzung unter vorübergehender aktiver Beteiligung eines zweiten Stoffes derart erfolgt, daß zunächst ein Additionsprodukt entsteht, welches sich in einen sehr labilen Syndiazokörper umlagert, dessen Zerfall das End-

[1]) Zeitschr. f. ang. Ch. 23. Jahrg. 1910, 392
[2]) Ber. XXXIII 2544 u. Ber. XXVIII 1751

produkt liefert und sie formulierten den Vorgang in folgender Weise:



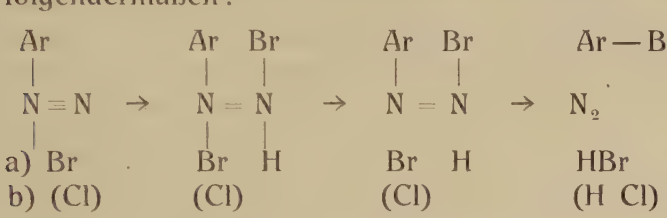
Für die Richtigkeit dieser Ansicht spricht der Nachweis, daß nicht die am Diazostickstoff haftende Gruppe, sondern der Säurerest des Ueberträgers in das neue Molekül eintritt. Sie finden z. B., daß die Lösung von einem Molekül festem Diazoniumhaloid mit suspendirtem Kupferchlorür, also bei Abwesenheit von freier Säure, lebhaft reagiert.

Eine weitere Bestätigung fand diese Annahme in den folgenden Versuchen, bei der Herstellung von Bromxylol, bei der nach den Angaben von Heller (l. c.) gearbeitet wurde (s. unten).

Heller stellte p-Chlortoluol auf folgende Weise her: Die Kupferchlorürlösung wurde aus 50 gr. ($^1/_4$ Mol.) Salz, 500 gr (3,2 Mol.) 23° oiger Salzsäure und 200 gr. Wasser bereitet. Die Diazoniumlösung wurde aus 53,5 gr. ($^1/_2$ Molekül) Toluidin, 380 gr. Wasser, 170 gr. (1,07 Mol.) 23° oiger Salzsäure und 150 gr. Eis mit 37 gr. ($^1/_2$ Mol.) $NaNO_2$ + 80 gr. Wasser hergestellt und letztere Lösung bei Zimmertemperatur zu ersterer innerhalb 10 Minuten fließen lassen; die bei der Reaktion auftretende Selbsterwärmung von 8° wurde durch Außenkühlung vermieden. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad erhitzt, mit Wasserdampf übergetrieben und das Chlortoluol

mit Natronlauge gereinigt. Heller erhielt so eine Reinausbeute von 95 % der Theorie.

Nach der oben erwähnten Ansicht von Hantzsch & Blagden über den Verlauf der Sandmeyer'schen Reaktion mußte ich nun bei der Herstellung von Bromxylol nach der Heller'schen Methode dieselben Resultate erreichen, ob ich a) in Bromwasserstoffsäure oder b) in Salzsäure diazotierte; es traf dies in Wirklichkeit auch ein, die Reaktion verläuft also folgendermaßen:



a) Diazotierung in H Br:

Zu 571 gr. Bromkalium wurden in einem 5 l Kolben 800 gr. Wasser zugefügt und dieses Gemisch erwärmt, bis sich die Hauptmenge des Bromkaliums gelöst hatte. Hierauf wurden langsam 245 gr. konzentrierte Schwefelsäure und dann 108 gr. Kupferbromür zugegeben.

Die Diazoniumlösung wurde folgendermaßen hergestellt: In einem Stutzen wurden 91 gr. Xylidin mit 570 gr. Wasser gemischt und dazu unter Umrühren 270 gr. H Br (spez. Gew. 1,49, ca. 48° ig) zugegeben; nach dem Erkalten wurde unter guter Außen- und Innenkühlung mit Eisstücken mit einer Auflösung von 55 gr. Natriumnitrit in 120 gr. Wasser möglichst rasch diazotiert. Hiebei ist sehr darauf zu achten, daß sich während des ganzen Diazotierungsprozesses Eisstücke in der Lösung befinden. Nun wurde die Diazoniumlösung langsam,

unter öfterem Schütteln und Außenkühlung der Kupferbromürlösung dieser zugesetzt. Es machte sich sofort der Geruch des Bromxylols bemerkbar, während der bei den andern Methoden aufgetretene Xylenolgeruch nicht zu bemerken war.

In der Tat hatte sich auch wie sich nachher zeigte, als Nebenprodukt viel weniger Xylenol gebildet. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad erhitzt, dann das Oel mit Wasserdampf übergetrieben, wie oben mit Natronlauge behandelt, mit Chlorkalcium getrocknet und fraktioniert. Die Ausbeute an reinem Bromxylol schwankte zwischen 17 und 27 % der Theorie.

Die Ausbeute konnte dadurch noch auf 30 % der Theorie erhöht werden, daß die 91 gr. Xylidin nicht auf einmal, sondern in kleineren Portionen diazotiert und diese Diazolösungen sofort zu der Kupferbromürlösung zugesetzt wurden; denn die Diazolösung scheint sich beim Stehen sehr schnell zu zersetzen.

Eine ganz wesentliche Verbesserung der Ausbeute wurde jedoch durch folgende kleine Abänderungen obiger Methode erzielt. Wurden beim Zugießen der Diazoniumlösung zu der Kupferbromürlösung letzterer allmählich 30 bis 40 gr. des auch bei der Gattermann'schen Methode verwendeten Kupferpulvers zugesetzt, so wurde eine Ausbeute von 45,7 % der Theorie erzielt.

Sowohl hier wie bei der Heller'schen Methode trat wie schon erwähnt, Xylenol als Nebenprodukt in viel geringerer Menge auf als bei den früheren Methoden. Die Hauptmenge der Nebenprodukte waren unter 180° siedende Oele, die jedoch nicht näher untersucht wurden.

b) Diazotierung in H Cl.

Die Kupferbromürlösung wurde wie oben hergestellt und zwar aus 35,9 gr. Cu_2 Br_2, 190,4 gr. Bromkalium, 81,7 gr. konzentrierter Schwefelsäure und 250 gr. Wasser. Zur Herstellung der Diazoniumlösung wurden verwendet: 30,3 gr. Xylidin, 190 gr. Wasser, 52,4 gr. konzentrierte Salzsäure (spez. Gewicht 1,19), 75 gr. Eis als Innenkühlung und 18 gr. Natriumnitrit in 40 gr. Wasser. Wie schon oben erwähnt wurde auch hier reines Bromxylol vom Siedepunkt 197—203° erhalten und nicht etwa Chlorxylol oder ein Gemisch von beiden.

III. Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod.

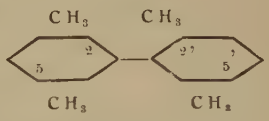
Es wurde versucht Jodxylol auf folgende Weise herzustellen: 60 gr. ($^1/_2$ Mol.) Xylidin wurden in 70 gr. (2 Mol.) Salzsäure + 100 gr. Wasser gelöst und mit 35 gr. ($^1/_2$ Mol.) Natriumnitrit diazotiert. Hierauf wurden 83 gr. ($^1/_2$ Mol.) Jodkalium in 300 gr. Wasser zugegeben. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur entstand eine braune Masse, aus der beim Uebertreiben mit Wasserdampf ein gelbes Oel resultierte, das mit Natronlauge gewaschen und dann fraktioniert wurde. Die Hauptmenge ging zwischen 215 und 225° als schwach gelb gefärbtes Oel über. Es waren dies 31 gr., was einer Ausbeute von 26 % der Theorie entspricht.

Die geringe Ausbeute ist lediglich darauf zurückzuführen, daß Jodkalium in molekularen Mengen und nicht im Ueberschuß verwendet wurde. Eine

Abänderung dahin zeigte dies sofort. Es wurden 60 gr. Xylidin in 100 cbcm konzentrierter Salzsäure + 100 gr. Wasser gelöst, mit 35 gr. Natriumnitrit in 75 gr. Wasser diazotiert, die Diazolösung in eine Auflösung von 100 gr. Jodkali in 250 gr. Wasser gegossen, diese Mischung zuerst in Eis, dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und hierauf wie oben weiter behandelt. Der von 226—230° übergehende Teil wurde getrennt aufgefangen, es waren dies 59 gr. = 51 % der Theorie.

IV. Darstellung des Bixylyls

oder 2,2' — 5,5' Tetramethylbiphenyls.



Fr. Ullmann[1]) stellte (l. c.) dieses Bixylyl auf folgende Weise her: 15 gr. Jodxylol wurden in einem kleinen Ballon im Metallbad auf 228—230° erhitzt und in kleinen Portionen die gleiche Menge Kupfer zugefügt. Die anfangs dünnflüssige Masse wird dickflüssiger und man steigert die Temperatur langsam auf 260° und erhält die Schmelze hiebei während 20 bis 25 Minuten. Das mittels Aether ausgezogene Reaktionsprodukt destillierte vollständig zwischen 265 und 300° über; beim starken Abkühlen schieden sich daraus (3,1 gr.) Kristalle aus, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Man gewinnt auf diese Weise farblose, bei 50° schmelzende Kristalle, die sich leicht in Aether und Benzol lösen, und bei 284° unter 732 mm Druck sieden.

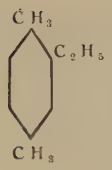
[1]) Vergl. auch Lieb.-Ann. 147, 37; Gaz. chim. ital. 12, 158; Ber. XIV 2112

Es wurde nun versucht, Bixylyl auch auf andere Weise herzustellen und zwar nach einer Methode, nach der Gattermann[1]) Diphenyl aus Anilin darstellte. Gattermann diazotierte 31 gr. Anilin, in einem Gemisch von 40 gr. konzentrierter Schwefelsäure und 150 gr. Wasser gelöst, mit 23 gr. Natriumnitrit, gab dazu 100 gr. 90%igen Alkohol und allmählich 50 gr. Kupferpulver. Nach einer Stunde Rührens wurde das Ganze mit Wasserdampf übergetrieben. Sobald sich im Destillat auf Zusatz von Wasser ein fester Körper abschied, wurde die Vorlage gewechselt und das nun übergehende Diphenyl gesondert aufgefangen. Die Ausbeute betrug 6 bis 7 gr.

Zur Herstellung des Bixylyls wurden 20 gr. Xylidin in einem Gemisch von 20 gr. konzentrierter Schwefelsäure + 75 gr. Wasser gelöst und mit 11,5 gr. Natriumnitrit diazotiert. Dazu wurden 47 gr. 96%iger Alkohol und dann allmählich unter fortwährendem Umrühren mit einer Turbine 25 gr. Kupferpulver zugegeben; es trat lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Nach einer Stunde Rührens wurde das Ganze mit Wasserdampf destilliert. Die Wasserdampfdestillation ergab ein auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmendes, braunrotes Oel, das nach längerem Stehen zu langen Nadeln erstarrte. Das Destillat und der Destillationsrückstand wurde mit Natronlauge gewaschen und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers, der sich nur sehr schwer abdestillieren ließ, wurde fraktioniert und die zwischen 265 und 300° übergehende Fraktion getrennt aufgefangen, aber beim Abkühlen schieden sich keine festen Kristalle daraus ab.

---

[1]) Ber. XXIII 1226



V. Umwandlung von Brom- bezw. Jodxylol in Aethylxylol nach der Fittigschen Synthese.

$$C_6H_2(CH_3)_2\underset{(J)}{Br} + C_2H_5\underset{(J)}{Br} + 2\,Na = C_6H_2(CH_3)_2C_2H_5 + 2\,Na\underset{(J)}{Br}$$

a) Herstellung von Aethylxylol aus Jodxylol und Bromaethyl.

In einem trockenen Rundkölbchen mit Rückflußkühler wurden 3 gr. möglichst fein zerteiltes Natrium mit 20 ccm trockenem Aether übergossen. Sobald sich auf der Oberfläche des Aethers keine wellenförmigen Bewegungen mehr zeigten d. h. der Aether vollständig getrocknet war, wurde durch das Kühlrohr ein Gemisch von 12 gr. Jodxylol und 6 gr. Bromaethyl zugegeben. Ein Kühlen des Kölbchens war nicht notwendig, da die Reaktion sehr gemässigt verlief. Das Ganze wurde nun bis zum nächsten Tag stehen gelassen. Zuerst wurde dann der Aether auf dem Wasserbad abdestilliert, hierauf das Kölbchen mit großer leuchtender Flamme solange erhitzt, bis nichts mehr überging. Das Rohprodukt wurde fraktioniert. Zwischen 175° und 195° gingen 4 gr. einer farblosen Flüssigkeit über, was einer Ausbeute von 58 % der Theorie entspricht. Nochmals zu fraktionieren war der geringen Menge der Substanz wegen nicht möglich.

b) Bei der Herstellung von Aethylxylol aus Bromxylol und Bromaethyl

wurde mit einigen kleinen Abweichungen nach den Angaben von Stahl[1]) gearbeitet. Stahl verwendete

[1]) Inauguraldiss: Beiträge zur Kenntnis der Aethyldimethylbenzole von Johannes Stahl, Rostock 1889.

statt Bromaethyl Jodaethyl und hatte eine Ausbeute an reinem Aethylxylol von 20—25% der Theorie.

25 gr. möglichst reines Natrium wurden in einem Kölbchen von 300 ccm Inhalt mit 100 ccm getrocknetem Aether (Stahl gibt 50—60 ccm an) übergossen und bis nächsten Tag stehen gelassen; dazu wurde dann ein Gemisch von 70 gr. Bromxylol (zweimal fraktioniert, erstarrte in der Kälte nicht, sondern zeigte nur Trübung) und 60 gr. Bromaethyl (statt der berechneten 41 gr.) zugegeben, geschüttelt und das Kölbchen mit langer Steigröhre verschlossen. Es wurden gewöhnlich 3 bis 4 solcher Synthesen zusammengesetzt und die Kolben in einem Gefäß mit Eiswasser gekühlt. Letzteres wurde während der ersten zwei Tage von Zeit zu Zeit erneuert, dann die Kolben bei gewöhnlicher Temperatur im Wasserbad gehalten. Nach 10 Tagen (6—8 Tage nach der Angabe Stahls erwiesen sich als zu kurz, da sich in dem daraus destillierten und fraktionierten Aethylxylol mit Kupferoxyd noch Halogen nachweisen ließ. Dieses Aethylxylol wurde daher wieder mit dem Vorlauf vereinigt, etwas Aether und Natrium zugesetzt und nochmals 8 Tage stehen gelassen) war der Kolbeninhalt schmutzigbraun geworden und zeigte einen unangenehmen Geruch. Der Aether wurde auf dem Wasserbad abdestilliert, dann der Kolben mit leuchtender Flamme solange erhitzt, bis sich nur noch poröse Massen von Natrium und Bromnatrium darin befanden. Ein nachfolgendes Ausäthern des Rückstandes verbesserte die Ausbeute nicht. Das Rohöl wurde fraktioniert, der zwischen 140 und 210° übergehende Teil wurde fraktioniert destilliert d. h. es wurde immer der zwischen je 10° übergehende Teil getrennt aufgefangen. Diese Operation wurde sechs-

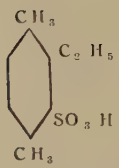
mal wiederholt. Zum Schluß resultieren so aus 210 gr. Bromxylol 45 gr. reines bei 182—183° siedendes Aethylxylol, was einer Ausbeute von 29,6 % der Theorie entspricht.

Als spezifisches Gewicht wurde 0,8775 bei 15° gefunden. Beim Erwärmen vergrößerte sich das Volumen des Aethylxylols sehr stark, beim Abkühlen auf —20° erstarrte es nicht.

Analyse:

0,1347 gr. Substanz gaben { 0,1291 gr. Wasser / 0,4412 gr. Kohlensäure

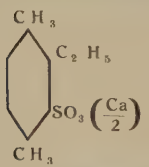
Berechnet für $C_{10}H_{14}$	Gefunden
10,44 % H	10,72 % H
89,55 % C	89,33 % C



VI. Derivate des Aethylxylols.

1. Aethylxylolsulfosäure.

10 gr. Aethylxylol wurden (nach Stahl l. c.) mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,8) geschüttelt und gelinde erwärmt, bis sich alles gelöst hatte. Nach dem Abkühlen wurde durch Eintragen einiger Eisstücke die Sulfosäure abgeschieden, die dann über Glaswolle filtriert wurde. Aus wenig heißem Wasser, indem sie sehr leicht löslich, umkristallisiert, bildet sie große Blätter, deren Schmelzpunkt bei 81—82° liegt.



2. Aethylxylolsulfosaures Calcium.

2,14 gr. Athylxylolsulfosäure wurden in Wasser gelöst, mit der molekularen Menge (0,5 gr.) Kalk

versetzt und diese Lösung erwärmt. Beim Eindampfen der Lösung schied sich das Calciumsalz aus. Aus ca. 50 ccm heißem Wasser kristallisierte es beim langsamen Eindampfen in schönen, weißen, blumenkohlartigen Büscheln.

Kristallwasserbestimmung:

0,0962 gr. lufttrockenes Ca.-Salz verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0127 gr. Wasser

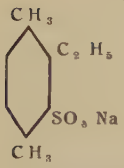
für $(C_{10}\ H_{13}\ SO_3)_2\ Ca + 4$ Mol. Wasser

Berechnet	Gefunden
13,37 % Wasser	13,20 % Wasser

Ca-Bestimmung:

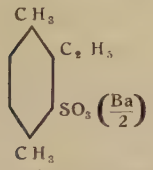
0,1028 gr. Substanz gaben 0,0340 gr. Ca-sulfat entsprechend 0,0079 gr. Ca.

Berechnet	Gefunden
7,43 % Ca.	7,69 % Ca.



3. Aethylxylolsulfosaures Natrium.

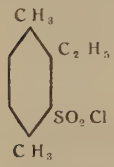
2 gr. Sulfosäure wurden in Wasser gelöst und mit 0,5 gr. Natriumcarbonat gekocht. Beim Eindampfen schied sich das Na-Salz aus. Die Kristalle (1,5 gr.) wurden auf dem Tonteller getrocknet. Das Natriumsalz kristallisiert (nach Stahl l. c.) mit einem Mol. Wasser, und ist in Wasser leicht löslich.



4. Aethylxylolsulfosaures Baryum.

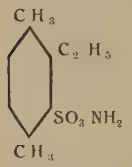
Eine wässerige Lösung von 2 gr. Sulfosäure wurde mit Baryumhydroxyd neutralisiert, dann gekocht. Das abgeschiedene Baryumsalz wurde nochmals aus viel kochendem Wasser umkristallisiert,

es ist in heißem und kaltem Wasser schwer löslich, kristallisiert in schimmernden, weißen Blättchen. Es ist (nach Stahl l. c.) wasserfrei.



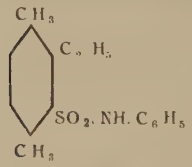
5. Aethylxylolsulfochlorid.

4 gr. des scharf getrockneten Natriumsalzes wurden mit 4 gr. Phosphorpentachlorid zusammengerieben und einige Zeit stehen gelassen. Es bildete sich eine braune zähflüssige Masse.



6. Aethylxylolsulfamid.

Ein Teil des zähflüssigen Sulfochlorids wurde in eine konzentrierte Ammoniaklösung gegossen, nach 24stündigem Stehen wurde das abgeschiedene Sulfamid abfiltriert und aus heißem Alkohol, in dem es leicht löslich, umkristallisiert. Es kristallisiert in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen, sein Schmelzpunkt liegt bei 116—117° (Jac. l. c. 117°).



7. Aethylxylolsulfanilid.

Der andere Teil des oben hergestellten Sulfochlorids wurde langsam unter Umrühren mit Anilin versetzt und dies Gemisch nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt. Die wässerige Lösung wurde hierauf erhitzt und filtriert. Es schieden sich beim Abkühlen neben gelben Flocken feine Nadeln ab. Der Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen,

gekocht und filtriert, auch hieraus schieden sich beim Erkalten neben braunen Flocken weiße Kristalle ab. Die aus beiden Lösungen abgeschiedenen Kristalle und Flocken wurden vereinigt und eine Viertelstunde lang in alkoholischer Lösung mit Tierkohle am Rückflußkühler gekocht. Die Tierkohle wurde abfiltriert und aus der klaren Lösung schieden sich beim Erkalten feine, weiße Nadeln von Sulfanilid ab. Ihr Schmelzpunkt lag bei 138—139°.

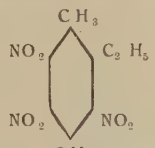
Analyse:

0,1143 gr. Substanz gaben { 0,2778 gr. Kohlensäure / 0,0666 gr. Wasser

Berechnet	Gefunden
66,43 % C	66,29 % C
6,57 % H	6,52 % H

8. Nitrieren der Sulfosäure.

2 gr. Sulfosäure wurden in konzentrierter Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde nach dem Erkalten tropfenweise mit einigen ccm konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,5) versetzt, wobei starke Erwärmung eintrat. Es schieden sich zugleich gelbe Kristalle aus. Das Ganze wurde nun in Wasser gegossen und die abgeschiedenen Kristalle filtriert. Diese zeigten nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol den Schmelzpunkt 128°. Es war also (siehe unten) die Sulfogruppe abgespalten und Trinitroaethylxylol gebildet worden.



Analyse:

0,2013 gr. Substanz gaben { 0,3283 gr. Kohlensäure / 0,0743 gr. Wasser

Berechnet für $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$	Gefunden
44,61 % C	44,48 % C
4,08 % H	4,13 % H

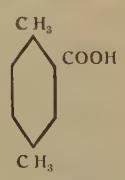
0,1304 gr. Substanz gaben 18,5 ccm N bei 19° unter 712 mm Druck, entsprechend 0,0206 gr. N.

Berechnet	Gefunden
15,61 % N	15,54 % N.

9. Oxydation von Aethylxylol.

a) mit Salpetersäure.

4 gr. Aethylxylol wurden mit verdünnter Salpetersäure am Rückflußkühler 32 Stunden lang erhitzt; der größte Teil des Oeles war dann verschwunden, hierauf wurde mit Wasserdampf überdestilliert. Im Destillat schieden sich feine weiße Nadeln von Isoxylylsäure ab (s. Stahl l. c.).



Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser, in dem sie schwer löslich, hatten sie den Schmelzpunkt 132°. Daß tatsächlich diese Säure vorlag, wies Stahl dadurch nach, daß er sie durch Erhitzen mit Kalk in Xylol verwandelte.

b) mit Chromsäure.[1])

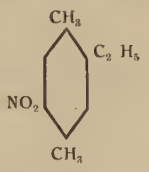
5 gr. Aethylxylol wurden mit Chromsäure (hergestellt aus 20 gr. Kaliumbichromat, 24 ccm konzentrierter Schwefelsäure + 12 gr. Wasser) 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Bei der dann folgenden Wasserdampfdestillation ging zuerst ein gelbliches Oel über, (2 gr., jedenfalls unverändertes Aethylxylol). Dieses wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und letztere ausgeäthert. Aus der Aetherlösung kristallisierten feine weiße Nadeln

[1]) Ann. 139, 196

aus vom Schmelzpunkt 75°. Dieselben zu analysieren war leider der geringen Menge wegen nicht möglich. Ernst und Fittig[1]) sprechen dieser Säure die Formel $C_9 H_8 O_4$ zu.

10. Nitroderivate.

a) Mononitroaethylxylol.



4 gr. Aethylxylol wurden mit 30 ccm Eisessig gemischt, dazu langsam 4 Mol. (2,8 gr.) konzentrierter Salpetersäure (68% ig) unter Eiskühlung zugesetzt. Hierauf wurde erhitzt und das Ganze in Wasser gegossen. Es schied sich ein gelbes Oel ab, das mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Es ging zuerst ziemlich viel eines auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmenden Oeles über (unverändertes Aethylxylol), sodann noch wenig eines schweren gelben Oeles. Bei dem Versuch, dieses zu fraktionieren, zersetzte es sich bei ca. 215°.

Eine andere von E. Herzfeld[2]) zur Herstellung von Mononitropseudocumol angewendete Methode ergab auch keine besseren Resultate: Ein auf + 13° abgekühltes Gemisch von 30 gr. konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,52) + 45 gr. konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,8) wurden unter raschem Rühren und unter Eiskühlung innerhalb 4 Stunden zu auf + 2° abgekühlten 15 gr. Aethylxylol tropfen gelassen. Die Temperatur stieg hiebei nicht über + 5°. Es wurde dann unter fortwährender Kühlung noch eine Stunde lang gerührt. Die dabei entstandene braune, schmierige Masse wurde mit Wasser verdünnt und erstarrte allmählig.

---

[1]) Ann. 139, 196

[2]) Dissert. „Beiträge zur Kenntnis des Pseudocumols", München 1908.

Das in der festen Masse noch enthaltene Oel wurde auf der Nutsche abgesaugt. Der feste Rückstand wurde aus heißem Alkohol fraktioniert umkristallisiert. Die aus den einzelnen Lösungen auskristallisierten Körper zeigten folgende Schmelzpunkte.

Kristallisation I: Schm. 83—84° } also reines Dinitroaethylxylol, s. unten

„ II „ 73—84° } also verunreinigtes Dinitroaethylxylol

„ III „ „

„ IV „ „

Das abgesaugte Oel erstarrte in der Kältemischung und wurde bei ca. 30° wieder flüssig. Nach eintägigem Stehen hatten sich wieder Kristalle von Dinitroaethylxylol abgeschieden, die wieder durch Abnutschen entfernt wurden. Das jetzt erhaltene Oel erstarrte nicht mehr in der Kälte. Eine Analyse ergab 13,95 % N (berechnet für Mononitroaethylxylol 7,8 % N) also war es auf jeden Fall noch ein Gemisch von den verschiedenen Nitroprodukten. Bei dem Versuch, es zu fraktionieren, trat bei ca. 150° Zersetzung ein.

Zwecks Reduktion wurde ein Teil mit einer Lösung von Zinnchlorür + konz. Salzsäure 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Bei der dann folgenden Wasserdampfdestillation zeigte es sich jedoch, daß der größte Teil des Oels unverändert geblieben war.

Wurde es dagegen mit etwas Alkohol und Zinn + Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, so war nach 4 Stunden der größte Teil gelöst. Der ungelöste Teil erstarrte beim Erkalten und hatte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 76—86°, es war also auch ein Gemisch von verschiedenen Nitrokörpern.

Wurde das Oel mit Natronlauge gekocht, so löste sich ein Teil darin, ein Beweis, daß auch in der Seitenkette nitrierte Körper darin enthalten waren.

Folgende Methode führte jedoch zum Ziel:

Zu 10 gr., mit Eis auf — 5° gekühltem, Aethylxylol wurde unter starkem Rühren mit einer Turbine und unter Eiskühlung ein auf + 4° gekühltes Gemisch von molekularen Mengen, also 5,4 gr. konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,48) + 10 gr. konz. Schwefelsäure innerhalb 2 Stunden zufließen lassen. Die Temperatur stieg hiebei nie über + 5°. Hierauf wurde unter Kühlung noch 2 Stunden gerührt, sodann das Gemisch bis andern Tag stehen gelassen.

Nun wurde mit Wasserdampf destilliert. Zuerst ging wenig eines auf der Oberfläche schwimmenden gelben Oeles (unverändertes Aethyxylol), dann ein braunes zu Boden sinkendes Oel über. Zum Schluß kam ein gelber fester Körper, der sich bei näherer Untersuchung als Dinitroaethylxylol, mit dem Schmelzpunkt 83—84° erwies (s. unten). Das die beiden Oele enthaltende wässerige Destillat wurde ausgeäthert; nach Verdampfen des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, das bei — 17° zum Teil erstarrte, jedenfalls infolge des darin suspendierten Wassers). Nun wurde fraktioniert und zwar wurden folgende Fraktionen getrennt aufgefangen.

Fraktion I 190—250°
„ II 250—260°
„ III 260—275°

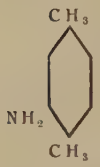
Fraktion I schwamm auf Natronlauge und löste sich darin beim Schütteln zum Teil mit brauner Farbe auf. Auf Zusatz von Säure entstand ein gelber Niederschlag, der auf in der Seitenkette nitrierte

Körper schließen ließ. Eine Analyse war jedoch der geringen Menge wegen nicht möglich.

Fraktion II war zum Teil leichter, zum Teil schwerer als Wasser. Letzteres Oel wurde mit Fraktion III, die schwerer als Wasser war, vereinigt, mit Natronlauge ausgeschüttelt und im Exsiccator getrocknet. Dieses rotbraune Oel erwies sich bei der Analyse als ziemlich reines Mononitroaethylxylol. Es nochmals zu fraktionieren war nicht möglich, da es sich bei 260° schon zum Teil zersetzte.

0,1839 gr. Substanz gaben 14,0 ccm N bei 21° unter 721 mm Druck, entsprechend 0,0152 gr. N.

Berechnet	Gefunden
7,81 % N	8,30 % N.

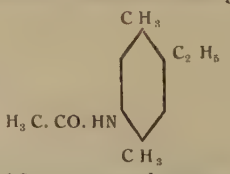


α) Reduction des Mononitroaethylxylols.

Aethylxylidin:

2 gr. des Mononitroaethylxylols wurden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler mit Zinn + Salzsäure gekocht. Nach 10 Stunden war alles Oel verschwunden. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit überschüssiger Natronlauge versetzt und die freie Base mit Wasserdampf übergetrieben. Diese ging als gelbes Oel über. Die wässerige Flüssigkeit wurde ausgeäthert und das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel mit der Hauptmenge vereinigt. Zur näheren Untersuchung wurde das Aethylxylidin in die

β) Acetylverbindung übergeführt.



Ca. ½ gr. Aethylxylidin wurde mit 10 ccm verdünnter Essigsäure versetzt (es löste sich darin allerdings

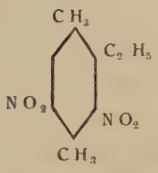
selbst beim Erwärmen nur zum Teil). Hierauf wurden einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugegeben, worauf das Ganze sofort zu einer gelblichweißen, schlammigen Masse erstarrte. Diese wurde abgenutscht und aus heißem Alkohol, indem sie sehr leicht löslich war, umkristallisiert. Die Acetylverbindung kristallisierte daraus in gelblichweißen, strahlenförmigen Büscheln; diese wurden auf dem Tonteller getrocknet, der Schmelzpunkt lag bei 133°.

0,0393 gr. Substanz gaben 2,7 ccm N bei 20° unter 714 mm Druck, entsprechend 0,0029 gr. N.

Berechnet für C_{12} H_{17} NO	Gefunden
7,33 % N	7,51 % N

0,1302 gr. Substanz gaben { 0,3593 gr. Kohlensäure / 0,1043 gr. Wasser

Berechnet	Gefunden
75,39 % C	75,26 % C
8,90 % H	8,96 % H



b) Dinitroaethylxylol.

10 gr. Aethylxylol wurden in eine mit Eis gekühlte Mischung von 30 gr. konzentrierter Salpetersäure + 60 gr. konz. Schwefelsäure langsam zufließen lassen, dies Gemisch sodann auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Ganze in Wasser gegossen. Das anfangs ölige Nitroprodukt erstarrte allmählig. Es wurde auf dem Tonteller abgepreßt und verschiedenemale aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Das Dinitroaethylxylol kristallisiert in hellgelben, feinen sich zu Büscheln vereinigenden Nadeln, es schmilzt bei 83—84°, ist in kaltem Aether,

Xylol und Chloroform, sowie in heißem Ligroin, Petrolaether und Alkohol leicht löslich.

Aus der beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol zurückbleibenden Mutterlauge, sowie aus einer mit Dinitroaethylxylol kalt gesättigten Alkohollösung, schieden sich bei vorsichtigem Eindampfen große, hellgelbe Kristalle ab, die selbst nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator den Schmelzpunkt 73° hatten. Es waren also jedenfalls Kristallalkohol enthaltende Kristalle.

Analyse:

0,1532 gr. Substanz gaben 17,2 ccm N bei 22° und 733 mm Druck, entsprechend 0,0192 gr. N.

Berechnet für C_{10} H_{12} $(NO_2)_2$,	Gefunden
12,50 % N	12,53 % N.

α) Sulfurieren von Dinotroaethylxylol.

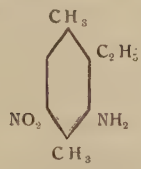
1 gr. Dinotroaethylxylol wurde mit konzentr. Schwefelsäure versetzt und solange gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Nach dem Erkalten wurde das Ganze in Wasser gegossen. Es schieden sich gelbe Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 83° schmolzen. Das Dinitroaethylxylol war also unverändert geblieben.

β) Oxydation des Dinitroaethylxylols.

1 gr. Dinitroaethylxylol wurde mit der molekularen Menge, also 3,3 gr. Kaliumpermanganat + 70 gr. Wasser 13 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt; nach dieser Zeit war die Manganlösung noch nicht entfärbt, und am Boden des Kölbchens befand sich das unveränderte Dinitro-Aethylxylol zu einem Klumpen zusammengeballt. Es zeigte den Schmelzpunkt 84°.

γ) Reduktion **einer** Nitrogruppe des Dinitroaethylxylols.

Nitroaethylxylidin:



2 gr. Dinitroaethylxylol wurden in heißem Alkohol gelöst, am Rückflußkühler allmählich mit 30 ccm Schwefelamonium (dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in konzentr. Ammoniaklösung bis zur Sättigung) versetzt und ca. $^1/_4$ Stunde lang mit kleiner Flamme erhitzt. Der abgeschiedene Schwefel wurde darauf abfiltriert und die Lösung eingedampft. Die abgeschiedenen Kristalle wurden aus heißem Alkohol umkristallisiert; es waren feine, gelbe strahlenförmig angeordnete Nadeln mit dem Schmelzpunkt 203°.

0,0647 gr. Substanz gaben 8,4 ccm N bei 18° und 714 mm Druck, entsprechend 0,0093 gr. N.

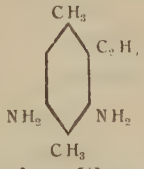
Berechnet für C_{10} H_{14} N_2 O_2	Gefunden
14,43 % N	14,31 % N.

0,1126 gr. Substanz gaben { 0,2548 gr. Kohlensäure, 0,0730 gr. Wasser

Berechnet	Gefunden
61,85 % N	61,72 % C
7,21 % H	7,26 % H

δ) Reduktion der **beiden** Nitrogruppen des Dinitroaethylxylols.

Diamidoaethylxylol:



1 gr. Dinitroaethylxylol wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler mit Zinn + Salzsäure gekocht; nach 5 Stunden war der größte Teil des

Dinitroaethylxylols reduziert. Die Lösung wurde nun stark alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die daraus erhaltenen Kristalle wurden aus heißem Ligroin umkristallisiert. Das Diamidoaethylxylol bildet feine weiße Nadeln, der Schmelzpunkt liegt bei 71—72°, an der Luft färbt es sich braun.

Analyse:

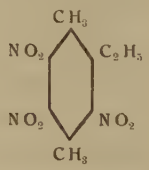
0,0880 gr. Substanz gaben 13,4 ccm N bei 16° und 715 mm Druck, entsprechend 0,0148 gr. N.

Berechnet füt C_{10} H_{16} N_2	Gefunden
17,07 % N	16,92 % N.

0,0625 gr. Substanz gaben { 0,1674 gr. Kohlensäure / 0,0540 gr. Wasser

Berechnet	Gefunden
73,17 % C	73,05 % C
9,75 % H	9,66 % H

c) Trinitroaethylxylol.[1])



Nach der von Stahl (l. c.) angegebenen Methode, nämlich durch Eintragen von Aethylxylol in kalt gehaltene Salpeter-Schwefelsäuremischung wurde nur ein braunes Oel erhalten, das sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch von den verschiedenen Nitrokörpern erwies.

Ganz rein und leicht wurde es auf folgende Weise erhalten: 2 gr. Dinitroaethylxylol wurden unter Eiskühlung in ein Gemisch von 2 Teilen rauchender Satpetersäure + 2 Teile konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, hierauf ca. 1 Stunde lang vorsichtig erwärmt; nach dem Erkalten wurde das

[1]) Ann. 139, 193—194.

Ganze in Wasser gegossen, worauf sich das Trinitroaethylxylol abschied. Aus heißem Alkohol, in dem es etwas schwerer löslich ist als das Dinitroprodukt, umkristallisiert, bildet es feine hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 128° [1]).

In alkoholischer Lösung gibt es mit konzentr. Natronlauge sofort eine braunrote Färbung, entsprechend den anderen Trinitrokörpern (Trinitro-m-xylol z. B. gibt in alkalischer Lösung sofort eine dunkelgrüne, später gelbbraune Färbung.)

0,1911 gr. Substanz gaben 26,8 ccm N bei 21° und 731 mm Druck, entsprechend 0,0299 gr. N.

Berechnet für 10_{10} H_{11} $(NO_2)_3$	Gefunden
15,61 % N	15,69 % N

Reduktion des Trinitroaethylxylols.

Ca. $^1/_2$ gr. Trinitroaethylxylol wurde 1 Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad mit Zinn + Salzsäure erhitzt, in die verdünnte und noch heiße Lösung zur Entfernung des Zinns ca. $^1/_2$ Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren des Zinnsulfids wurde die Lösung, die sich jetzt violett färbte, zur Trockne eingedampft. Es blieb ein violettes Pulver zurück, das aus heißem Alkohol in violetten, feinen, verästelten Nadeln auskristallisierte. Der Schmelzpunkt lag bei ca. 105°. Durch Kochen mit Tierkohle wurden die Kristalle nicht entfärbt. Eine Analyse zu machen, war der geringen Menge wegen nicht möglich.

[1]) Eine andere Darstellungsmethode aus der Sulfosäure ist oben schon erwähnt worden.

Anhang.

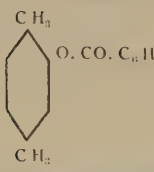
Weiterverarbeitung des bei der Sandmeyerschen und Gattermann'schen Methode als Nebenprodukt entstandenen Xylenols.

Reinigen des Xylenols.

Aus der das Xylenol enthaltenden Natronlauge wurde ersteres durch Ansäuern mit Schwefelsäure ausgefällt und hierauf aus heißem Wasser umkristallisiert. In ganz feinen, seideglänzenden, weißen Nadeln wurde es durch Sublimieren erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 75°. O. Jacobsen[1]) gibt als Schmelzpunkt 74,5° und als Siedepunkt 211° bei 762 mm Druck an.

0,2013 gr. Substanz gaben { 0,5801 gr. Kohlensäure / 0,1484 gr. Wasser

Berechnet für $C_8 H_{10} O$	Gefunden
78,68 % C	78,60 % C
8,19 % H	8,25 % H



1. Zur näheren Charakterisierung wurde das Xylenol mit Benzoylchlorid umgesetzt. Ein Versuch jedoch, die Benzoylverbindung auf die gewöhnliche Weise in alkalischer Lösung herzustellen, mißglückte, da das sich abscheidende Oel

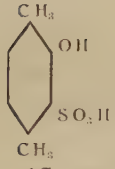
[1]) Ber. XI 26

weder durch Schütteln, noch durch Stehenlassen fest zu erhalten war.

Es wurde daher folgende Methode angewandt: 2 gr. Xylenol wurden in ca. 15 gr. möglichst wasserfreiem Pyridin gelöst und dazu 2,5 gr. Benzoylchlorid unter Kühlung langsam tropfen gelassen. Dies Gemisch sodann in Wasser gegossen ergab ein schmieriges weißes Oel, das auch auf Zusatz von etwas Salzsäure nicht fest wurde. Die überstehende Flüssigkeit wurde daher abgehoben und das Oel in konzentrierte Natronlauge gegossen, worauf es zum größten Teil erstarrte. Die Natronlauge und das nicht fest gewordene Oel wurden durch Decantieren entfernt und die erstarrte Masse auf dem Tonteller abgepresst, dann zuerst aus Aether, hierauf aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden so weiße, perlmutterglänzende Blättchen erhalten, die bei 133° schmolzen.

0,0873 gr. Substanz gaben { 0,2565 gr. Kohlensäure / 0,0476 gr. Wasser

Berechnet für C_{15} H_{14} O_2	Gefunden
79,65 % C	79,58 % C
6,19 % H	6,06 % H

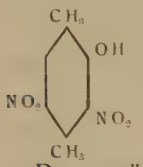


2. Xylenolsulfosäure.[1])

15 gr. Xylenol wurden in konzentr. Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst, die Lösung sodann mit Wasser verdünnt, worauf sich die feste Sulfosäure abschied. Sie wurde über Glaswolle filtriert und aus heißem Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich, umkristallisiert. Sie bildet große, wasserhelle

1) Ber. XI 27

Tafeln, die sich an der Luft violett färben. Schmelzpunkt 105—106°.



3. Dinitroxylenol.[1])

Das wässerige Filtrat der Xylenolsulfosäure wurde mit einigen ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1,49) versetzt. Nach halbstündigem Stehen hatten sich gelbe Flocken ausgeschieden. Aus heißem Alkohol, dann aus heißem Ligroin umkristallisiert, bildeten sie zitronenfarbige Nadeln vom Schmelzpunkt 121—122°.

0,1134 gr. Substanz gaben 13,5 ccm N bei 18° und 714 mm Druck, entsprechend 0,0148 gr. N.

Berechnet für $C_8 H_8 N_2 O_5$	Gefunden
13,20 % N	13,12 % N

0,1328 gr. Substanz gaben { 0,2198 gr. Kohlensäure, 0,0440 gr. Wasser

Berechnet	Gefunden
45,28 % C	45,14 % C
4,77 % H	3,70 % H

Alle anderen Versuche, Dinitroxylenol herzustellen, waren ergebnislos.

Es wurden z. B. einige Gramm der Sulfosäure mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure + Salpetersäure (spez. Gewicht 1,49) im Verhältnis 1:3, unter starker Außenkühlung versetzt, dann erwärmt bis alles gelöst war. Aber weder beim Abkühlen noch beim Eingießen in Wasser und Eindampfen dieser Lösung wurden Kristalle erhalten.

Ferner wurde eine kaltgesättigte Xylenollösung mit einigen ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,52) gekocht, es entstand eine gelbe Lösung, die beim

[1]) Ber. XIX 2321

Eindampfen ein gelbes Oel (jedenfalls Mononitroxylenol) ergab.

Derselbe Körper wurde unter denselben Bedingungen aus Xylenolsulfosäure erhalten.

Ferner wurde 1 Gramm Xylenol in Eisessig gelöst, dazu langsam eine Mischung von 10 gr. konz. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,49) + 20 gr. konz. Schwefelsäure fließen gelassen, das Ganze gekocht und in Wasser gegossen. Es entstand ein brauner schmieriger Niederschlag, der auch beim Umkristallisieren aus Alkohol keine Kristalle ergab.

4. Reduktion des Dinitroxylenols.

1 gr. Dinitroxylenol wurde mit Zinn + Salzsäure auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht; nach einer halben Stunde war alles Dinitroxylenol gelöst; die Lösung wurde verdünnt und zur Entfernung des Zinns 5 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Zinnsulfid wurde abfiltriert, die Lösung zur Trockne eingedampft, wieder mit Wasser aufgenommen und nochmals wie oben behandelt. Die Lösung färbte sich blau und beim Eindampfen hinterblieb ein violettes Pulver des salzsauren Salzes, das auch aus Alkohol umkristallisiert keine Kristalle ergab. Ein Versuch, diesen Körper zur näheren Charakterisierung in die Acetylverbindung überzuführen, mißlang.

Zusammenfassung.

Die Resultate vorliegender Arbeit sind folgende: Aus dem mit Natronlauge gereinigten, bei 211—212° (bei 712 mm Druck) siedenden, p-Xylidin läßt sich Bromxylol nach folgenden Methoden herstellen. Die Methode von Gattermann liefert eine Ausbeute von 14—17 % der Theorie, die von Sandmeyer eine Ausbeute von 13—21 % der Theorie, die von Heller abgeänderte Sandmeyersche Methode eine Ausbeute von 17—30 % der Theorie, während ich durch eine kleine Abänderung der Hellerschen Methode eine Ausbeute von 45,7 % der Theorie erhielt. Das so gewonnene Bromxylol wurde durch Waschen mit NaOH und darauffolgendes Fraktionieren gereinigt und siedete bei 197—203°.

Jodxylol wurde nach der gewöhnlichen Methode aus dem Diazojodid hergestellt u. siedete bei 226—230°.

Aethylxylol wurde aus Bromxylol nach der Fittigschen Methode hergestellt, die eine Ausbeute von 29,6 % der Theorie reinen, bei 182—183° siedenden Oels lieferte.

Vom Aethylxylol wurden folgende Derivate hergestellt: Die Sulfosäure, deren Calcium-, Baryum- und Natriumsalz, das Sulfamid und -anilid. Die Sulfosäure lieferte beim Nitrieren Trinitroathylxylol. Durch Oxydation des Aethylxylols mit Salpetersäure entsteht Isoxylylsäure. An Nitroderivaten wurden hergestellt: Das Mononitroaethylxylol, das durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Aethylxylidin und dann in die Acetylverbindung übergeführt wurde, ferner das Dinitroaethylxylol, welches sich weder sulfurieren noch oxydieren läßt. Durch Reduktion einer Nitrogruppe erhält man das Nitroaethylxylidin, durch Reduktion der beiden Nitrogruppen das Diamidoathylxylol. Durch weiteres Nitrieren des Dinitroathylxylols entsteht das Trinitroaethylxylol.

Aus dem bei der Herstellung des Bromxylols als Nebenprodukt entstandenen Xylenol wurden ebenfalls einige Derivate hergestellt, so die Benzoylverbindung, die Sulfosäure und das Dinitroxylenol.

Buchdruckerei Weyrather
(Inh. B. Anderl) München.